

BEST AVAILABLE COPY

[Extract Translation of Korean Patent Laid-open No. 2002-0036767]

The present invention relates to a liquid ink which includes a colorant surface-processed with a polymer including a unit derived from at least one polymerized monomer containing a nitrogen, and a method thereof. The liquid ink comprises a carrier liquid, an organosol, and a colorant surface-processed with a polymer including a unit derived from at least one polymerized monomer containing a nitrogen. According to the present invention, since the liquid ink includes the colorant surface processed with the polymer including the unit derived from the at least one polymerized monomer containing the nitrogen, the liquid ink can improve an electric charge forming capability, reduce a conductivity variation and improve a distribution stability.

특 2002-0036767

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C09D 11/02

(11) 공개번호 특 2002-0036767
(43) 공개일자 2002년 05월 16일

(21) 출원번호	10-2001-0069950
(22) 출원일자	2001년 11월 10일
(30) 우선권주장	60/246,948 2000년 11월 10일 미국(US)
(71) 출원인	삼성전자 주식회사 경기 수원시 팔달구 매탄3동 416 김상우
(72) 발명자	김상우 서울특별시 강남구 압구정동 한양아파트 22동 1001호 모리슨에티디.
(74) 대리인	한양106세인트로픽파트너스미751E. 이영필, 이혜영

심사청구 : 있음

(54) 표면처리된 학색재를 포함하는 액체 잉크 및 그 제조방법

요약

본 발명은 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머로 표면처리된 학색재를 포함하고 있는 액체 잉크 및 그의 제조방법을 제공한다. 상기 액체 잉크는 캐리어 액체, 오가노물; 및 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머로 표면처리된 학색재를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머로 표면처리된 학색재를 포함함으로써, 개선된 전하형성능력과 감소된 전도도 변동성 및 개선된 분산안정성을 갖는 액체 잉크를 얻을 수 있게 된다.

본 발명

본 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적

본 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

액체 잉크는 예를 들어, 오프셋(offset), 버블 제트(bubble jet), 잉크 제트, 조각 요판 인쇄(intaglio), 윤전 그라비아 인쇄(rotogravure), 일렉트로그래피 및 전자사진 프린팅과 같은 이미지 형성 및 인쇄 공정에서 널리 사용된다. 비록 최종적인 잉크 조성물이 실질적으로 상이하다고 하더라도, 액체 잉크용 안료 분산액은 개개의 공정에서는 대부분 동일하다. 예를 들어, 전단 변형 조건(shear condition) 및 고전압 전계하에서 사용되지 않는 안료 분산액의 안정성은 액체 잉크의 최종적인 용도에 무관하게 중요하게 고려해야 한다. 안정성이 개선된 안료 분산액의 개발로 잉크 조성을 좀 더 자유롭게 구성할 수 있고, 이를 이용하여 인쇄 공정의 효율을 향상시켜 폐기물양을 감소시키기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

사진복사기(photocopier), 레이저 프린터, 팩시밀리기 등과 같은 장치를 포함하는 전자사진 분야에서, 액체 잉크는 액체 토너 또는 현상액을 말한다.

전자사진공정은, 일반적으로 대전된 광도전체를 이미지 패턴방향에 따라 광을 조사하여 노광함으로써 대전된 광도전체상에 정전기적 이미지 잠상을 형성하는 단계, 광도전체를 액체 현상액과 접촉하여 이미지를 현상하는 단계 및 마지막으로 이미지를 수송체에 전사하는 단계를 포함한다. 최종적인 전사단계는 중간 수송체바를 통하여 직접적으로 또는 비간접적으로 형성한다. 현상된 이미지는 일반적으로 열 및/또는 압력을 받아서 이미지가 수송체에 영구적으로 융융(fuse)된다.

액체 토너는, 일반적으로 학색재(예를 들어, 안료 또는 염료) 및 폴리머 바인더로 이루어진 토너 입자로 알려진 대전 입자의 분산액을 캐리어 액체를 하는 접연성 액체를 포함한다. 전하디렉터(charge director)는 종종 토너 입자상의 전하의 극성 및 크기를 조절할 목적으로 부가하는 액체 현상액 성분을 포함한다.

액체 토너는 두가지 종류로 나눌 수 있다. 편의상, 이는 통상적인 액체 토너 및 오가노물 토너로 나눌 수 있고, 이 둘은 오가노물 토너가 안정성으로 인하여 전자사진 분야에서 보다 바람직하다.

안정한 오가노물은 폴리머 바인더의 폴리머입 입자(직경: 0.1-1 μ)를 포함한다. 상기 입자층은 일반적으로 저유전성 탄화수소 용매에서 비수용성 분산 중합에 의하여 합성한다. 이러한 오가노물 입자층은 물리적으로 용해되거나 화학적으로 그래프트된 용해성 폴리머의 사용으로 용해되지 않고 입체적으로 안정되어

있다. 가장 일반적인 비수용성 분산 중합방법은, 탄화수소 매질에 용해되는 에틸렌 불포화 모노머 (ethylenically-unsaturated monomer) (예를 들어 마크릴산 또는 메타크릴산 모노머) 하나 이상을 프리폴 양쪽 천매성 폴리머 (preformed amphiphilic polymer)의 존재하에서 중합시킬 때 실시하는 프리 라디칼 중 합이다. 프리폴 양쪽 천매성 폴리머는 안정제로서, 이는 두 개의 특정한 유닛으로 구성된다. 제1유닛은 탄화수소 매질에 분산적으로 불용성을 갖고고, 제2유닛은 탄화수소 매질에서 자유롭게 용해된다.

오가노를 입자를 제조하기 위한 중합반응의 실시로 모노머가 조금씩 전환되어 임계 분자량에 도달되면, 폴리머는 그 용해도 한계를 벗어나서 용액으로 침전 형태로 분리되어 '코어' 입자를 형성한다. 양쪽 천매 성 폴리머는 코어에 흡착되거나 또는 공유결합을 형성하고 있고, 이로 인하여 코어는 성장하여 미산 입자 (discrete particle)를 형성한다. 모노머가 없어질 때까지 입자는 계속적으로 성장하고 코어에 부착된 양쪽 천매성 폴리머 '셸' (shell)은 성장 코어 입자가 용적되지 않고 입체적으로 안정화될 수 있도록 한 다. 이렇게 형성된 비수용성 콜로이드 분산액(오가노물)은 수평균 직경이 0.1-0.5 μ 범위의 코어/셸 폴리 머 입자를 포함한다.

그 후, 상기 오가노물은 착색제 안료 및 전하디렉터를 단순 도입하거나 또는 혼합하고, 고전단 균질화 (high shear homogenizer), 볼밀링, 마쇄기 밀링, 고에너지 비드(샌드) 밀링 또는 그밖의 다른 입자 크기 감소 공정 또는 당해 기술 분야에서 분산액 형성시 입자 크기를 용입 때 효과적으로 알려진 혼합수단에 의한 처리과정을 거침으로써 액체 토너를 만들 수 있다.

밀링시 분산액에 기계적 에너지를 가하게 되면 안료 용적체를 입자 입자(직경 0.05-1.0 μ)으로 만들고, 오가노물을 새롭게 형성된 안료 표면에 부착할 수 있도록 프로그래밍으로 분쇄하는 역할을 하며, 입체적으 로 안정화된 안료 입자가 용적되지 않도록 한다.

결과적으로, 0.1-2.0 μ 수평균 직경 범위의 입자 크기를 갖는 입자를 포함하여 입체적으로 안정화된 머 진된 비수용성 안료 분산액이 얻어지며, 이 분산액에서 토너 입자는 수 평균 또는 종량 평균 입자 직경이 0.1-0.5 μ 이다. 이와 같은 입체적으로 안정화된 분산액은 고해상도 프린트에 적합하다.

액체 잉크의 대진은 안료에 따라 매우 달라진다. 밀링 '전하조절제'라고 알려진 전하 디렉터는 잉크 전도 도강을 허용치로 조절하는데 필요하며, 이의 함량은 착색제 안료에 따라 매우 달라지며, 공지된 전하 디 력터 설계(design) 원리에 의하여 잉크로 설계된다. 상이한 착색제 안료를 포함하는 잉크는, 높은 전계 에서 노광시키는 것과 같은 인쇄 조건하에서 매우 다르게 거동한다. 착색제 안료의 상이한 대진 특성에서 기인된 변화는 바람직하지 못하다. 또한, 착색제 안료의 로트간 변수에 관하여 주의를 기울여야 하는데, 착색제 안료에서 로트간 변수는 잉크 성질에서 바람직하지 못한 변화를 유발시키기 때문이다. 그러므로, 착색제 안료의 타입 또는 로트에 무관하게 전도도 및 전기적 특성을 갖는 잉크를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 전하 디렉터 함량이 작은 잉크 특히, 현재 잉크 조성물에서 전하 디렉터의 함량이 작은 블랙 잉크 를 사용하면 인쇄된 광학밀도를 높이고, 데일링, 와시오프(washoff) 및 슬러징(sludging)과 같은 오래된 문제점(이미지 형성 공정에서 부작용이라고 널리 알려진 문제점)을 줄일 수 있다. 전하 디렉터 함량을 줄 이고서도 효과적인 이미지 형성을 위하여 잉크의 전하 형성 능력을 증가시키는 노력 즉, 전도도가 우수한 잉크를 제조하기 위한 노력은, 전하 형성 능력을 증가시키는 데 효과가 없거나 또는 높은 프리 페이스 (free phase) 전도도와 같은 바람직하지 못한 효과를 초래한다. 이는 토너 전도도하에서 본 색소에서 정 의되고 액체 전자사전분야에서 잘 알려진 특성이다.

최근, 대부분의 유용한 전하 디렉터들은 전자사전 액체 잉크용으로 적합한 자유전을 용매에서 제한된 용 해도 특성을 갖는다. 그 결과, 전하 디렉터는 액체에서 분산된 입자 또는 액체 잉크의 바인더하에서 분산 된 것처럼 용입된다. 결과적으로, 착색제 안료 및 전하 디렉터간의 적절한 폴리믹 접촉 또는 상호작용 이 거의 없고 정전기적으로 추진된 전사공정하에서 잉크 전사가 비효율적으로 이루어진다.

액체 잉크의 분산 안정성 및 전하 특성을 개선하기 위한 기술이 하기 문헌에 공지되어 있다.

미국 특허 제4,665,011호에는, 분산된 안료와, 질소 함유 방향족 비닐 화합물과 질소 프리 방향족 비닐 화합물을 포함하는 제1블록, 중합성 C4-C6 디엔을 함유하는 제2블록을 갖는 블록 코폴리머를 포함하는 액 체 잉크가 개시되어 있다. 이러한 액체 잉크는 우수한 분산 안정성과 전하 안정성을 갖는 것으로 보고되 고 있다.

미국 특허 제5,009,980호에 의하면, 비극성 액체 캐리어에서 삼질적으로 불용성 또는 혼합되지 않는 방향 족 질소 함유 화합물을 대전 보조제인 열가소성 바인더에 분산시켜 개선된 이미지 품질을 갖는 액체 잉크 를 형성한다.

미국 특허 제4,061,582호에 의하면, 폴리비닐 아세테이트가 결합제로 사용되어 착색제 안료 입자의 표면 에 코팅된다. 처리된 안료입자는 최소한의 밀링 과정을 거쳐 개선된 천유성을 갖는 안정한 액체 잉크를 만든다.

그러나, 상기 문헌들은 질소 함유 폴리머를 표면 처리된 착색제 안료 표면 처리시 사용하는 내용에 대해 서는 특별히 개시하는 바가 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 질소 함유 폴리머로 표면처리된 착색제를 포함함으 로써 대전성이 향상되고 소량의 전하조절첨가제를 사용하고서도 전도도 특성 및 우수한 액체 잉크를 제공 하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는 상기 액체 잉크의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 캐리어 액체;

오기노름; 및

적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머로 표면처리된 착색제를 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 잉크를 제공한다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는 (a-1) 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머를 용매에 용해하여 폴리머 용액을 형성하는 단계;

(b-1) 착색제 입자를 상기 폴리머 용액에 분산하여 착색제 분산액을 형성하는 단계;

(c-1) 상기 착색제 분산액으로부터 적어도 약간의 용매를 제거하여 처리된 착색제 입자를 형성하는 단계; 및

(d-1) 상기 처리된 착색제를 캐리어 액체 함유 오기노름에 분산시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 잉크의 제조방법에 의하여 이루어진다.

또한, 본 발명의 두번째 기술적 과제는 (a-2) 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머를 용매에 용해하여 폴리머 용액을 형성하는 단계;

(b-2) 착색제 입자를 상기 폴리머 용액에 분산하여 착색제 분산액을 형성하는 단계;

(c-2) 상기 착색제 분산액으로부터 처리된 착색제 입자를 침적(precipitation)시키는 단계; 및

(d-2) 상기 처리된 착색제 입자를 캐리어 액체 함유 오기노름에 분산시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 잉크의 제조방법에 의하여 이루어진다.

상술한 액체 잉크 및 그의 제조방법에 있어서, 상기 질소 함유 중합성 모노머의 질소는, 아미드, 아미도, 이미노 및 아민 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 그룹에 존재하는 것이 바람직하다. 그리고 상기 질소 함유 중합성 모노머는, 지방족 아미도 라디칼을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트, 질소 함유 헤테로고리 비닐 모노머, N-비닐 치환된 고리 유사 아미드 모노머, (메타)아크릴아미드 모노머, 질소 라디칼 함유 방향족 치환된 에틸렌 모노머 및 질소 함유 비닐에테르 모노머로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다. 이 때 상기 지방족 아미도 라디칼을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트는, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트), N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-히이드록시메틸아미노(메타)아크릴레이트, N-벤질-N-에틸아미노(메타)아크릴레이트, N,N-디벤질아미노에틸(메타)아크릴레이트 및 N-옥틸, N,N-디헥실아미노에틸(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며, 상기 질소 함유 헤테로고리 비닐 모노머가, N-비닐이미다졸, N-비닐피롤리딘, N-비닐피롤리돈, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-에틸-5-비닐피리딘, 2-비닐퀴놀린, 4-비닐퀴놀린, 2-비닐피라진, 2-비닐옥사졸, 2-비닐벤조옥사졸로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며, 상기 N-비닐 치환된 고리 유사 아미드 모노머가, N-비닐피롤리돈, N-비닐피라진, N-비닐옥사졸리돈(N-vinylisoxazolidone)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며, 상기 질소 라디칼 함유 방향족 치환된 에틸렌 모노머가, 디메틸아미노스티렌, 디에틸아미노스티렌, 디메틸아미노에틸스티렌, 디옥틸아미노스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 질소 함유 비닐에테르 모노머가, 비닐-N-에틸-N-페닐아미노에틸에테르, 비닐-N-부틸-N-페닐아미노에틸에테르, 트리에탄올아민 디비닐에테르, 비닐디페닐아미노에틸에테르, 비닐피롤리딘아미노에테르, 비닐-메타-포르올리노에틸에테르, N-비닐히이드록시메틸벤조아미드, α-아미노페닐비닐에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

상기 (b-1) 및 (b-2) 단계로부터 얻어진 분산액은 전하 디렉터를 더 포함한다. 상기 전하 디렉터는 다가 금속 이온 및 카운터 이온인 유기 음이온으로 구성된 금속염으로서, 상기 다가 금속 이온은 Ba(II), Ca(II), Mn(II), Zn(II), Zr(IV), Cu(II), Al(III), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Sb(III), Bi(III), Co(II), La(III), Pb(II), Mg(II), Mo(III), Ni(II), Ag(I), Sr(II), Sn(IV), V(V), V(III), Ti(IV)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 유기 음이온은 지방족 카르복실산 또는 방향족 카르복실산으로부터 파생된 카르복실레이트 또는 지방족 술폰산 또는 방향족 술폰산으로부터 파생된 술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

상기 (a-1) 및 (a-2) 단계에서의 용매의 카우리-부탄올 수치가 30 이상이고, 상기 (d-1) 및 (d-2) 단계에서의 캐리어 액체의 카우리-부탄올 수치가 30 미만인 것이 바람직하다.

본 발명의 액체 잉크에 있어서 상기 착색제는 특히 카본 블랙 안료인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 착색제의 표면 처리 과정은, 착색제 특히 안료의 존재하에서 질소 함유 폴리머를 침적시키거나(즉, 질소 함유 폴리머 침전물을 형성하여 안료 표면에 코팅하거나) 또는 착색제 안료를 질소 함유 폴리머 용액으로 처리한 다음, 그 결과물을 건조하는 단계로 구성된다.

표면처리된 착색제 안료를 사용하면 대전 정도가 보다 향상되고, 소량의 전하 조절 첨가제를 사용하더라도 허용가능한 전도도값을 갖는 액체 잉크와, 대전 특성에 있어서 로트(lot) 및 제조자 변수의 영향이 감소된 안료를 얻을 수 있다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명의 액체 잉크 조성물은 캐리어 액체, 착색제 안료 및 오기노름을 포함한다. 이러한 액체 잉크 조성물에 있어서, 착색제 특히, 안료는 캐리어 액체의 혼합물에 분산되기도 한다.

본 발명의 잉크 조성물은, 용진 및 침강이 되지 않고 필름이 신속하게 형성되며(신속한 자기공정 능력이 있어서) 특히 전자사진법, 미오노그래프 또는 정전기적 이미지 형성 및 다른 통상적인 인쇄 공정에서 유용하다.

상기 잉크 조성물에 있어서, 캐리어 유체는 당해 기술 분야에서 공지된 여러 가지 물질 중에서 선택되며, 특히 카우리-부탄올(KB) 수치가 30 미만, 특히 20 내지 30 미만의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 만약,

캐리어 유체의 KB 수치가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 그래프트 안정제가 부분적으로 용해가능한 (partially soluble) 영역을 벗어나게 되어 안정제의 역할을 하지 못해 잉크 입자 형성이 제대로 되지 않음으로써 잉크 입자의 분산성 및 안정성이 불량해지므로 바람직하지 못하다.

KB 수치는 ASTM 테스트법 D1133-54T에 의하여 측정되는데, 이 측정법은 표준용액인 카우리(kauri) 수지의 1-부탄올 용액에서의 탄화수소 회색도의 부가 허용도(tolerance)를 측정하는 것이다. KB 수치는 표준 카우리-1-부탄올 용액 20g에 부가되어 소정의 혼탁도를 얻을 수 있는 25℃에서의 용매의 부피(ml)로 나타낸다.

참고로, KB 표준치에 대하여 살펴보면, 톨루엔의 KB 수치는 105이고, 헵탄 75% 및 톨루엔 25%로 이루어진 혼합물의 KB 수치는 400이다.

상기 캐리어 액체는 일반적으로 천연성으로서, 화학적으로 안정하고 점연성을 갖는다. 여기에서 '점연성'을 갖는 액체란 저유전상수와 높은 전기적 저항률을 갖는 액체를 말한다. 바람직하게는, 이러한 점연성 액체는 유전상수가 5 이하, 특히 1 내지 5이고, 보다 바람직하게는 유전상수가 1 내지 3이다. 이 때 캐리어 액체의 전기적 저항률은 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이고 보다 바람직하게는 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, 특히 10^9 내지 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

캐리어 액체는 바람직하게는 비교적 점성이 없어서 현상시 대전 입자가 움직이도록 하며, 휘발성이 충분히 높아서 최종적인 이미지가 형성된 기판으로부터 적절하게 제거될 수 있다. 그러나, 캐리어 액체는 비휘발성도 갖고 있어서 현상액으로부터 캐리어 액체가 증발됨으로 인한 손실을 최소화시킬 수 있다. 또한, 캐리어 액체는 액체 전자사진공정에서 사용되는 물질 또는 장치, 특히 감광체 및 그 이면 표면에 대하여 화학적으로 불활성이어야 한다.

캐리어 유체의 구체적인 예로는, 지방족 탄화수소(n-알칸, 헵산, 헵탄 등), 지방족 탄화수소(사이클로헵탄, 사이클로헵산 등), 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌 등), 알도겐화된 탄화수소 용매(염소화된 알칸, 불소화된 알칸, 플루로폴부오카론 등), 실리콘 오일류 및 미물 혼합물을 들 수 있다. 캐리어 유체로는 특히 상용명 이소파르 8(Isoper 8), 이소파르 H, 이소파르 K, 이소파르 L, 이소파르 M 및 이소파르 V(Evon Corporation)와 같은 분자형 파라핀 용매 혼합물이 많이 바람직하고, 가장 바람직한 캐리어 유체로는 상용명 노르파르 12, 노르파르 13 및 노르파르 15(Evon Corporation)와 같은 지방족 탄화수소 용매 혼합물을 들 수 있다.

그래프트 안정제는 수치 코아 부분과 그래프트 반응을 일으켜 잉크 입자를 안정화시키는 역할을 한다.

그래프트 안정제의 조성물은, 일반적으로 그래프트 안정제의 힐데브란드 용해도 변수(Hildebrand solubility parameter)가 캐리어 유체의 것과 근접하게 대응하도록 선택하여 안정제가 캐리어 용매에 용해되어 충분히 습배산화되도록 한다. 그래프트 안정제로는 캐리어 액체 대비 힐데브란드 용해도 변수 차이가 $3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 미만, 특히 1.0 내지 $3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 미만인 중합성 화합물이라면 모두 다 사용가능하다. 또한, 만약 효과적인 캐리어 액체 대비 안정제의 유효 힐데브란드 용해도 변수 차이가 $3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 미만, 특히 1.0 내지 $3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 미만이라면, 캐리어 유체 대비 힐데브란드 용해도 변수 차이가 $3.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 이상의 중합성 화합물은 코폴리머 그래프트 안정제 형성시 이용된다.

그래프트 안정제(젤)와 캐리어 액체간의 힐데브란드 용해도 변수의 절대값 차이는 2.0 내지 $2.6 \text{ MPa}^{1/2}$ 인 것이 특히 바람직하다.

그래프트 안정제 형성시 유용한 중합성 모노머의 비제한적인 예로서, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 헵실 메타크릴레이트, 2-에틸헵실 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 도데실 (라우릴) 메타크릴레이트, 옥타데실 (스테아릴) 메타크릴레이트, 비헵실 메타크릴레이트(behenyl acrylate), 헵실 메타크릴레이트, 2-에틸헵실(메타크릴레이트), 데실 메타크릴레이트(decyl methacrylate), 도데실 (라우릴) 메타크릴레이트(dodecyl (lauryl) methacrylate), 옥타데실 (스테아릴) 메타크릴레이트(octadecyl (stearyl) methacrylate), 이소보닐 메타크릴레이트(isobornyl acrylate), 이소보닐 메타크릴레이트를 포함하는 C6-C30 알킬산 및 메타크릴산 에스테르(acrylic and methacrylic esters) 및 상술한 용해도 변수 필수 조건을 만족하는 그밖의 메타크릴레이트 및 메타크릴레이트가 있다.

그래프트 안정제는 수치 코아(즉, 코아에 그래프트되어 있는)에 화학적으로 결합되어 있거나 또는 코아에 흡착되어 수치 코아의 필수 영역에 잔류한다. 당해 기술 분야의 당업자에게 공지된 많은 반응물은, 프리 라디칼 중합시 용해성 폴리머 안정제를 오가노를 코아에 그래프트하는데 효과적이다.

일반적인 그래프팅 방법은 다관능성 프리 라디칼의 랜덤 그래프팅(random grafting); 사이클릭 에테르, 에스테르, 아미드 또는 아세탈의 개환 중합(ring-opening polymerization); 에폭시화 반응(epoxidation); 불포화성 알칸 그룹을 갖고 있는 하이드록시 또는 아미노 사슬 이동제(transfer agent)의 반응; 에스테르화 반응(즉, 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate)는 메타크릴산과 반응하여 삼차 이민 옥사이드의 에스테르 반응을 진행한다) 및 축합 반응을 포함한다.

그래프트 안정제는 수평균분자량이 50,000 내지 1,000,000 Daltons인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100,000 내지 500,000 Da, 가장 바람직하게는 100,000 내지 300,000 Da이다. 그래프트 안정제의 수평균분자량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는, 그래프트 안정제가 부분적으로 용해가능한(partially soluble) 영역을 벗어나게 되어 안정제의 역할을 하지 못해 잉크 입자 형성이 제대로 되지 않음으로써 잉크 입자의 분산성 및 안정성이 불량해지므로 바람직하지 못하다.

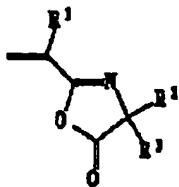
또한, 그래프트 안정제의 다분산성(polydispersity)은 액체 토너의 이미지 형성 및 전사 성능에 영향을 미친다. 일반적으로 그래프트 안정제의 다분산성(수평균분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비율)은 15 이하, 특히 1 내지 15, 보다 바람직하게는 2 내지 5 미만, 가장 바람직하게는 2 내지 2.5인 것이 바람직하다.

그래프팅 사이트를 형성하는 그래프팅법은 프리 라디칼 중합시 그래프트 안정제에 하이드록시기를 도입하고 후속의 비프리 라디칼 반응단계(subsequent non-free radical step)에서 이러한 하이드록시기 모두 또는 일부분을 에틸렌 불포화성 지방족 이소시아네이트(예: 메타-이소프로필디메틸벤질이소시아네이트(meta-isopropylidimethylbenzyl isocyanate: [TM])) 또는 2-시안나로에틸메타크릴레이트(2-cyanoethylmethacrylate: [EM))와 축합하여서 반응시키는 것이다. 그리고 나서, 그래프트 안정제는 후속의 프리라디칼 중합단계동안 그래프팅 사이트의 불포화 비닐 그룹과 에틸렌 불포화 코아 모노머(예: 비닐 아세테이트, 특히 탄소수 7 미만의 알킬산 및 메타크릴산 아세테이트 또는 비닐 아세테이트; 스티렌과 같은 비닐계 방향족 화합물; 아크릴로니트릴; n-비닐 피롤리돈; 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드)간의 반응을 통하여 초기의 불용성 아크릴산 (코)올리머 코아에 공유결합되어 있다.

초기의 불용성 코아 입자에 프리폴 올리머 안정제를 그래프팅시킬 때 효과적인 그밖의 다른 방법들이 당해 기술의 당업자들에게 이미 공지되어 있다. 예를 들어, 다른 그래프팅 프로토콜은 문헌 유기 머체에서의 배럿(barrett) 분산액 중합(K. E. J. Barrett, ed., John Wiley: New York, 1976, section 3.7-3.8, pp 79-106)에 기술되어 있다. 올리머 안정제를 코아에 그래프팅하는 데 특히 유용한 방법은 앵커링 그룹(anchoring group)을 이용하는 것이다.

상기 앵커링 그룹은 입자의 코아부와 입체 안정제(steric stabilizer)의 용해성분간의 공유 고리를 제공한다.

상기 앵커링 그룹을 함유하는 모노머로는, 알케닐아자락톤(alkenylazlactone) 코모노머와, 2-하이드록시 메틸메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시메틸아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), 4-하이드록시부틸비닐에테르, 9-옥타데센-1-올(9-octadecen-1-ol), 시나모일 알콜(cinnamyl alcohol), 알릴 메르캅탄(allyl mercaptan), 메타일알아민(methylamine)과 같은 하이드록시, 아미노 또는 메르캅탄 그룹을 포함하는 불포화성 친핵체(nucleophile)간의 부가물(adduct) 및 하기 구조식을 갖는 2-알케닐-4,4-디알릴아자락톤과 같은 아자락톤류(azlactones)가 적절하다.



상기식중, R₁은 H 또는 C1-C5의 알킬기, 바람직하게는 C1의 알킬기이고, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 C1-C8의 저급 알킬기, 바람직하게는 C1-C4의 저급 알킬기이다.

그러나, 가장 바람직하게는 그래프팅 메커니즘은, 에틸렌 불포화성 이소시아네이트(예: 디메틸- α -이소프로필벤질 이소시아네이트(dimethyl- α -benzylisocyanate: American Cyanamid사)를 그래프트 안정제 프리 커서(즉, 하이드록시 메틸 메타크릴레이트)에 이전에 도입했던 하이드록시기에 그래프팅함으로써 이루어진다.

코아 올리머는 안정제 모노머와의 공중합 반응에 의하여 인 시츄(in situ)로 이루어진다. 불용성 수지 코아의 조성물은 우선적으로 조절되며 수지 코아가 낮은 유리전이온도(T_g)를 나타내어 수지를 주성분으로 함유하는 링크 조성물을 형성함으로써 코아의 유리전이온도(T_g) 이상의 온도, 바람직하게는 23°C 또는 이보다 높은 온도에서 필름이 신속하게 형성될 수 있도록 조절된다(자기 고정이나 신속하게 이루어질 수 있도록 한다). 신속한 자기 고정은 인쇄 결점(예를 들어, 오염(smearing), 트레이팅-에지 트레이팅(trailing-edge trailing))과 고속 인쇄시 불완전한 전사를 미연에 예방해준다. 코아 T_g는 23°C 미만이어야 하고, 바람직하게는 10°C 미만, 가장 바람직하게는 -10°C 미만이어야 한다.

오가노졸 코아에 적합한 중합성 유기 화합물의 비제한적인 예로는, 메틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-8-하이드록시메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N-벤질, N-에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디벤질아미노에틸(메타)아크릴레이트, N-옥틸, N,N-디옥틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N-비닐이미다졸(N-vinylimidazole), N-비닐인다졸(N-vinylindazole), N-비닐테트라졸(N-vinyltetrazole), 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine), 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine), 2-메틸-5-비닐피리딘(2-methyl-5-vinylpyridine), 2-비닐퀴놀린(2-vinylquinoline), 4-비닐퀴놀린, 2-비닐피라진(2-vinylpyrazine), 2-비닐옥사졸, 2-비닐벤조옥사졸(2-vinylbenzoxazole); N-비닐피롤리돈(N-vinylpyrrolidone), N-비닐피페리돈(N-vinylpiperidone), N-비닐옥사졸리돈(N-vinylisoxazolidone), N-메틸아크릴아미드, N-옥틸아크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, N-사이클로헥실아크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, N-p-메톡시-페닐아크릴아미드, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디부틸아크릴아미드, N-메틸, N-페닐아크릴아미드와 같은 (메타)아크릴아미드류; 피페리딘(piperidine) 아크릴레이트, 모르폴린 아크릴레이트(morpholine acrylate), 디메틸아미노스티렌, 디에틸아미노스티렌, 디메틸아미노메틸스티렌, 디옥틸아미노스티렌, 비닐-N-페닐아미노에틸에테르, 비닐-N-부틸-N-페닐아미노에틸에테르, 트리에탄올아민 디비닐에테르(triethanolamine divinylether), 비닐디페닐아미노에틸에테르, 비닐피롤리딜아미노에테르(vinylpyrrolidylaminoether), 비닐-베타-모르폴리노에틸에테르(vinyl-beta-morpholinoethyl ether), N-비닐하이드록시벤조아이드(N-vinylhydroxybenzoate), α -아미노페닐비닐에테르 및 다른 아크릴레이트계 및 메타크릴레이트, 가장 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트와 같은 모노머가 있다.

다른 폴리머들은 단독으로 또는 상용한 접착제와 함께 사용될 수 있는데, 이러한 폴리머들의 구체적인 예로는, 엘라민(elaime) 및 엘라민 포름알데하이드 수지(elaime formaldehyde resin), 페닐 포름알데하이드 수지, 에폭시 수지, 폴리메스테르수지, 스티렌 및 스티렌/마크릴산 코폴리머, 비닐 아세테이트 및 비닐 아세테이트/마크릴산 코폴리머, 마크릴산 및 메타크릴산 에스테르, 셀룰로오스 아세테이트 및 셀룰로오스 아세테이트-부티레이트(cellulose acetate-butylate) 코폴리머 및 폴리(비닐부티랄)(polybutyral) 코폴리머가 있다.

수지 코아와 안정제 웹(shell)의 최적 중량비는 1:1 내지 15:1이고, 바람직하게는 2:1 내지 10:1이고 가장 바람직하게는 4:1 내지 8:1이다. 코아/웹 비율이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 바람직하지 못한 효과가 얻어진다. 예를 들어, 코아/웹 비율이 15를 초과하게 되면, 오가노졸이 용해되지 않고 입체적으로 안정화시키기 위한 그래프트 안정제가 불충분하고, 만약 코아/웹 비율이 1 미만이면 중합 반응의 추진력이 불충분해서 웹이 안정한 오가노졸 분산액이 아닌, 별개의 미립자 상이 형성된 코폴리머 용액이 형성된다.

오가노졸에서의 입자 크기는 액체 잉크의 이미지 형성과정, 건조 과정 및 전사과정에 영향을 미친다. 바람직하게는, 오가노졸의 입자 크기(동적 광산란법에 의하여 결정됨)는 0.05 내지 5.0 μ m이고, 보다 바람직하게는, 0.15 내지 1 μ m이고 가장 바람직하게는 0.20 내지 0.50 μ m이다.

상용한 오가노졸을 이용한 액체 잉크는 염가소성 오가노졸 수지에 함유되어 있는 착색제를 포함한다.

상기 착색제로는 당해기술분야에서 공지된 착색제라면 모두 다 유용하며, 염료, 스테인(stain), 안료와 같은 물질들을 포함한다.

폴리머 수지에 도입하는 바람직한 착색제 및 안료는, 명목상으로 캐리어 액체에 용성이고 반응성을 갖지 않아야 하며, 광상 정전기적 이미지를 가시화시키는데 유용하며 효과적이다. 이와 같은 착색제의 비제한적인 예로서, 프탈로시아닌 블루(C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3 및 15:4), 모노아릴리드 옐로우(monarylide yellow)(C.I. Pigment Yellow 1, 3, 65, 73 및 74), 디아릴리드 옐로우(C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17 및 83), 마릴라미드(Hansa) 옐로우(C.I. Pigment Yellow 10, 97, 105 및 111), 마조 레드(C.I. Pigment Red 3, 17, 22, 23, 38, 48:1, 48:2, 52:1, 81 및 179), 퀴나크리돈(quinacridone) 마젠타(C.I. Pigment Red 122, 202 및 209), 미분화된 카본(Cabot Monarch 120, Cabot Regal 300R, Cabot Regal 350R, Vulcan X72)과 같은 블랙안료 등이 있다.

토너 입자에서 수지와 착색제의 최적중량비는 1:1 내지 20:1이고, 바람직하게는 3:1 내지 10:1이고, 가장 바람직하게는 5:1 내지 8:1이다.

캐리어 유체에서의 용 분산물질의 함량은 일반적으로 용 액체 현상액 조성물을 기준으로 하여 0.5 내지 70 중량%이고, 바람직하게는 1 내지 25 중량%이고 가장 바람직하게는 2 내지 12 중량%이다.

착색제 안료는 질소 함유 폴리머 또는 코폴리머를 이용하여 표면처리하면, 전하 형성 능력을 개선시키고 대전 변화를 줄일 수 있다.

질소 함유 폴리머 또는 코폴리머로는, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-히이드록시에틸아미노(메타)아크릴레이트, N-벤질-N-에틸아미노(메타)아크릴레이트, N,N-디벤질아미노에틸(메타)아크릴레이트, N-옥틸, N,N-디옥틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등과 같은 지방족 아미노 라디칼을 갖는 (메타)아크릴레이트계; N-비닐피리딘, N-비닐피리딘, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-에틸-5-비닐피리딘, 2-비닐퀴놀린, 4-비닐퀴놀린, 2-비닐피리딘, 2-비닐옥사졸, 2-비닐벤조옥사졸 등과 같은 질소 함유 헤테로고리 비닐 모노머; N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리돈, N-비닐옥사졸리돈(N-vinylloxazolidone) 등과 같은 N-비닐 치환된 고리 유사 아미드 모노머(N-vinyl substituted ring-like amide monomers); N-메틸아크릴아미드, N-옥틸아크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, N-사이클로헥실아크릴아미드, N-페닐메틸아크릴아미드, N-p-메톡시-페닐아크릴아미드, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디부틸아크릴아미드, N-에틸, N-페닐아크릴아미드, 피페리딘 아크릴레이트, 모르폴린 아크릴레이트 등과 같은 (메타)아크릴레이트; 디메틸아미노스티렌, 디에틸아미노스티렌, 디메틸아미노에틸스티렌, 디옥틸아미노스티렌과 같은 질소 라디칼을 포함하는 방향족 치환된 에틸렌 모노머; 비닐-N-에틸-N-페닐아미노에틸에테르, 비닐-N-부틸-N-페닐아미노에틸에테르, 트리에탄올아민 디비닐에테르, 비닐디페닐아미노에틸에테르, 비닐피롤리돌아미노에테르, 비닐-메타-모르폴리노에틸에테르, N-비닐하이드록시에틸렌즈아미드, α -아미노 페닐비닐에테르와 같은 질소 함유 비닐에테르 모노머로 이루어진 군으로부터 선택된 질소 함유 중합성 유기 화합물을 들 수 있다.

상기 폴리머는 질소 원자를 포함하는 폴리머에서 중합 유닛의 몰 기준으로 하여 적어도 1%, 적어도 2%, 적어도 5%, 적어도 8%, 적어도 10% 또는 적어도 15%의 질소 함유 중합성 유기 화합물을 포함해야 한다. 질소 원자는 아미드, 아미노, 아미노 또는 아민기의 일부 또는 전체가 바람직하며, 니트로 또는 시아노 치환기의 일부 또는 전체는 바람직하지 않다.

착색제 안료의 표면처리는 당해기술분야에서 입자의 표면처리법으로 공지된 일반적인 방법에 따라 실시할 수 있다. 이러한 표면처리방법의 비제한적인 예로서, 용액 코팅 및 건조법, 분말 코팅법, 안료 표면에 침적시키는 방법(precipitation-on-pigment-surface), 질소 함유 폴리머 또는 코폴리머 존재하에서 안료의 밀링 또는 혼련법, 이온노토퍼레시스(iontophoresis)법 및 롤러식 처리법이 있다.

용액 코팅법은 질소 함유 폴리머 또는 코폴리머를 카우리-부탄올 수치가 30 이상, 특히 30 내지 150인 극성 용매에 용해함으로써 이루어진다. 질소 함유 폴리머 또는 코폴리머용 용매의 예로는 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 에틸 에틸 케톤, 알콜, 물, 에탄올 등이 있다. 그리고 나서 착색제 안료를 부가하고 고전단 혼합, 고전단균질화, 불일링, 미세기밀링(attributor milling), 고에너지 비드(샌드) 밀링 또는 당해기술분야에서 분산액에서의 입자 크기 감소에 유효하다고 알려진 다른 수단에 의하여 분산된다. 밀링시 분산액에 기계적 에너지를 가하면 착색제 안료 용집체를 보다 작은 입자 크기로 분쇄할 수 있다.

그 후, 오븐, 진공오븐, 증발, 증류, 스프레이 건조기, 마이크로웨이브 오븐, 적외선 증발 시스템 등과

같은 당해기술분야에서 공지된 건조법에 의하여 착색제 안료 분산액으로부터 용매를 제거해냄으로써 처리된 착색제 안료 입자가 형성된다.

안료 표면상에 첨착(첨착물을 코팅)시키는 방법은 질소 함유 폴리머 또는 코폴리머를 카우리-부탄올 수치가 30 이상, 특히 30 내지 150인 극성 용매에서 용해시킨 다음, 착색제 안료를 부가하고, 이를 고전단 혼합, 고전단 균질화, 불일립, 마세거일립, 고에너지비드(샌드)일립 또는 당해기술분야에서 분산액에서의 입자 크기 감소에 효과적이라고 알려진 다른 수단에 의하여 분산된다. 그리고 나서, 비용매를 부가하여 착색제 안료의 표면에 질소 함유 폴리머 또는 코폴리머의 첨착물을 코팅하여 상기 폴리머 또는 코폴리머를 착색제 안료의 표면에 첨착시킨다.

비용매는 질소 함유 폴리머가 잘 용해되지 않는 액체라면 모두 다 사용할 수 있다. 비용매는 극성 용매 및 질소 함유 폴리머 또는 코폴리머에 따라 선택된다.

몰리시 처리법은, 수용성 안료 분산액을 각 안료 입자 표면을 커버하고 있는 물이 수지 용액으로 치환된 상태의 수지 용액과 혼합하거나 또는 혼합된다. 이 몰리시 처리된 안료 시료는 건조되거나 또는 분산액으로 사용가능하다. 본 발명에서 상기 수지는 질소 함유 폴리머 또는 코폴리머이다.

상술한 착색제 안료의 표면처리방법을 참조하여, 본 발명의 액체 잉크의 대표적인 2가지 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

첫번째 제조방법은 착색제 특히 안료의 표면을 상술한 용액 코팅법에 의하여 처리한 경우에 대한 것이다.

먼저, 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머를 용매에 용해하여 폴리머 용액을 형성한다. 이어서, 착색제 안료 입자를 상기 폴리머 용액에 분산하여 착색제 안료 분산액을 형성한다.

그 후, 상기 착색제 안료 분산액으로부터 적어도 약간의 용매를 제거하여 처리된 착색제 안료 입자를 형성하고, 이와 같이 표면처리된 착색제 안료 입자를 캐리어 액체 함유 오가노솔에 분산시킴으로써 본 발명의 액체 잉크가 완성된다.

두 번째 제조방법은 착색제 특히 안료의 표면처리시 상술한 안료 표면에 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머를 첨착시키는 방법에 의하여 실시한 것이다.

먼저, 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머를 용매에 용해하여 폴리머 용액을 형성하고, 착색제 안료 입자를 상기 폴리머 용액에 분산하여 착색제 안료 분산액을 형성한다.

상기 과정에 따라 형성된 착색제 안료 분산액으로부터 처리된 착색제 안료 입자를 침전(precipitation)시키고, 이를 상기 처리된 착색제 입자를 캐리어 액체 함유 오가노솔에 분산시킴으로써 본 발명의 액체 잉크가 완성된다.

한편, 전자사진 액체 토너는 전하조절제를 액체 잉크에 도입하여 만든다. 일명 '전하디렉터'라고 일컫는 전하조절제는 토너 입자에 균일한 전하 극성을 제공한다.

전하 디렉터는, 전하디렉터와 토너 입자를 화학적으로 반응시키는 방법, 토너 입자에 전하디렉터를 물리적으로 흡착시키는 방법 또는 안정화 그룹, 산화성 그룹, 전하 캐핑 그룹과 같은 작용기에 필러미선화는 방법, 토너 입자에 용해성, 불용해성 또는 예열선화 그룹을 도입하는 방법과 같은 다양한 방법에 의하여 토너 입자에 도입된다. 바람직한 방법은 작용기를 이용하여 그래프트 안정제를 만드는 것이다. 전하디렉터는 토너 입자의 조성 극성의 전하를 부여하는 역할을 하며, 당해기술분야에서의 전하디렉터라면 모두 다 사용가능하다. 예를 들어, 전하디렉터는 다가 금속 이온 및 카운터이온으로서 유기 음이온으로 구성된 금속염의 형태로 도입될 수 있다.

상기 금속 이온으로는 Ba(II), Ca(II), Mn(II), Zn(II), Zr(IV), Cu(II), Al(III), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Sb(III), Co(II), La(III), Pb(II), Mg(II), Mo(III), Ni(II), Ag(I), Sr(II), Sn(IV), V(V), V(III), Ti(IV) 등이 적당하며, 상기 유기 음이온으로는 지방족 또는 방향족 카르복실산 또는 술폰산으로부터 파생된 카르복실레이트 또는 술포네이트, 바람직하게는 스테아르산, 베헨산(behenic acid), 네오데칸산(neodecanoic acid), 디미소프로필살리실산, 옥탄산, 아비에틴산(abietic acid), 나프텐산, 라우린산(lauric acid), 팔린산(telluric acid)과 같은 지방족 지방산이 있다.

바람직한 양전하 디렉터로는, 본 특허에서 참조로서 통합된 미국 특허 3,411,936호에 기술된 금속 카르복실레이트(비누)(soaps)가 있고, 이는 적어도 탄소수 6-7의 지방산의 알칼리토금속 및 중금속염, 나프텐산 함유 고리 지방족산; 보다 바람직하게는 지르코늄 및 알루미늄의 다가 금속 비누이고; 가장 바람직하게는 옥타노산의 지르코늄 비누(Zirconium HEX-DBN, Mooney Chemicals사)이다.

토너 조성물에 사용되는 바람직한 전하 디렉션 레벨은 그래프트 안정제 및 오가노솔의 조성, 오가노솔의 분자량, 오가노솔의 입자 크기, 그래프트 안정제의 코아/젤 비율, 토너 제조용 안료, 오가노솔과 안료의 비율을 포함한 수많은 인자에 의하여 달라진다. 또한 바람직한 전하 디렉션 레벨은 전자사진 이미지 형성 과정의 본질 특히, 현상 하드웨어 및 감광성 요소의 설계에 따라 달라진다. 그러나, 당해기술분야의 당업자라면 리스트된 변수에 토대들 둔 전하디렉션의 레벨을 각각의 용도에 있어서 소망하는 결과를 얻을 수 있도록 조합한다.

액체 토너의 전도도는 당해기술분야에서 전자사진 이미징에서의 토너의 효율성 측정 기준으로 잘 확립되어 있다. 유용한 전도도 범위는 1.0×10^{-11} 내지 10.0×10^{-11} ohm/cm이다.

액체 토너의 전도도가 높다는 것은 토너 입자상에 전하가 불충분하게 균질되어 있다는 것을 의미하며, 이는 전류밀도와 현상 속력인 토너간의 관계가 작다는 것으로부터 알 수 있다. 그리고 액체 토너의 전도도가 낮다는 것은 토너 입자의 대전이 없거나 거의 없다는 것을 의미하며, 이는 매우 낮은 현상속도를 유발시킨다. 각 입자의 대전이 충분히 이루어질 수 있도록 하기 위하여 전하 디렉터 화합물을 사용하는 것

은 일반적인 사항이다. 최근에는 전하디렉터를 사용한다고 하더라도, 캐리어 유체에서의 액체의 대전종(species)에 위치한 불필요한 전하가 많이 존재한다는 사실이 밝혀졌다. 이와 같이 불필요한 전하는 현상이 비효율적, 불안정적 및 비일관적으로 이루어지게 한다.

토너 입자상에 전하를 국부적으로 존재하게 하고 이러한 입자로부터 전하가 액체로 이동되는 것을 실질적으로 막고 다른 불필요한 전하 성분은 액체에 존재하지 않도록 하는 노력으로 많이 알려져 있다. 상술한 문제점을 이 실질적으로 개선이 많이 되었다. 요구 특성의 기준으로서, 본 연구자들은 액체 토너에서 나타나는 캐리어 액체의 전도도와 전반적인 액체 토너의 전도도(완전히 구성된 토너 분산액)사이의 비율을 사용한다. 이 비율은 0.6 이하, 특히 0.1 내지 0.6, 바람직하게는 0.1 내지 0.4 그리고 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.3이다. 선행기술의 다른 토너들은 상기 비율보다 큰 범위 0.95 정도를 나타낸다.

결 액체 토너 제조시 안료의 입자 크기를 감소시키는 데 여러 가지 방법이 사용된다. 이와 같은 적절한 방법으로는 고전단 균질화, 분말, 마쇄기 밀링, 고에너지 비드(샌드) 밀링 또는 당해기술분야에서 알려진 다른 수단들을 이용한 방법이 있다.

전자사진법에서, 정전기적 이미지는 일반적으로 (1) 감광성 요소를 인가 전압으로 균일하게 대전시키는 단계, (2) 감광성 요소의 일부분을 방사 공급원으로 노광 및 대전시켜서 장상 이미지를 형성하는 단계, (3) 토너를 장상 이미지에 가하여 색상 이미지를 형성하는 단계 및 (4) 색상 이미지를 하나 이상의 단계를 통하여 최종 수용체 컷트상에 전사하는 단계를 거침으로써 감광성 요소가 코팅된 컷트, 드럼 또는 벨트상에 형성된다. 어떤 용도에서는, 색상 이미지는 가열된 압력 롤러 또는 당해기술분야에서 공지된 다른 고정 방법을 이용하여 고정시키는 것이 때때로 바람직하다.

토너 입자 또는 감광성 요소중의 하나의 정전기적 전하는 양(+)전하 또는 음(-)전하이므로, 본 발명에서 사용된 전자사진공정은 바람직하게는 양(+)전하로 대전된 감광성 요소상에 전하를 분산시킴으로써 이루어진다.

그리고 나서, 양전하로 대전된 토너는 액체 토너 투입 현상 기술을 사용하여 양전하가 분산된 영역에 가해진다. 이 현상과정은 감광성 요소 표면 근처에 위치해있는 현상 전극에 의하여 형성된 균일한 전계에 의하여 이루어진다. 바이어스 전압은 초기 대전 표면 전압과 노광 표면 전압 레벨의 중간 크기로 전극에 인가된다.

전압은 요구되는 최대 밀도 레벨과 속적되는 백그라운드(background) 없이 반조부(halftone) 도트용 분재상 스케일링을 얻을 수 있도록 조절한다. 그리고 나서, 액체 토너는 전극과 감광성 요소 사이를 흐르게 된다. 대전된 토너 입자는 전계에서 운동적이고, 감광성 요소의 대전 영역(discharged area)에 부착되며, 비대전된 이미지가 형성되지 않은 영역에는 부착되지 않는다. 감광성 요소에 잔류하는 과량의 액체 토너는 당해기술분야에서 공지된 방법에 따라 제거된다. 그 후, 감광성 요소 표면은 건조시키거나 또는 실온 조건하에서 건조되도록 한다.

액체 잉크의 품질은 두가지 변수에 의하여 평가된다.

(1) 잉크의 전도도

(2) 시간 경과에 따른 잉크의 안정성

본 발명의 잉크는 낮은 전류 디렉터 레벨에서 전도도가 우수하고 착색제 안료를 변화시킬 때 이에 따른 전도도 변화가 적다. 특히 본 발명의 잉크는 액체 투입 현상 전자사진 공정에서 인버티드 이중층 감광체와 결합되어 사용되는 경우, 고해상도 및 고속 멀티-컬러 이미지를 형성한다.

감광성 요소로부터 이미지를 수용하는 기판은 종이, 코팅 종이, 폴리머 필름 및 초기(primed) 또는 코팅된 폴리머 필름과 같이 일반적인 수용체 물질이면 모두 다 사용가능하다. 또한, 특별하게 코팅된 또는 처리된 금속 또는 금속으로 피복된 표면은 수용체로서 사용가능하다. 폴리머 필름은 가소화된 및 용융된 폴리비닐클로라이드(PVC), 아크릴산계, 폴리우레탄계, 폴리에틸렌/아크릴산, 코폴리머 및 폴리비닐부티랄을 포함한다. 또한, 상용명 스킷칼(Scotchcal), 스코칠라이트(Scotch-lite), 파나플렉스(Panaflex)와 같은 상업적으로 입수가능한 복합물이 기판 제조시 유용하다.

대전 표면으로부터 형성된 이미지를 최종적인 수용체 또는 전사 매질에 전사시키는 과정은 이미지를 형성하기 위하여 사용된 분산입자내에 마형 혹은 물질을 도입하여 향상된다. 실리콘 함유 물질 또는 불소 함유 물질을 입자의 외부(겔)층에 도입하면 이미지의 효과적인 전사를 촉진시킨다.

멀티컬러 이미지 형성과정에 있어서, 토너는 특별히 그 순서가 제한되지 않고 유전성 요소 또는 감광성 요소의 표면에 가해진다. 그러나, 착색제인 이유로 인하여 전사시 반전이 일어나는 점을 감안하여 컬러의 투명도 및 세기에 따라 특별한 순서로 이미지를 가하는 것이 때때로 바람직하다. 적절한 이미지 형성과정 또는 다른 전사과정에서 바람직한 순서는 멜로우, 마젠타, 시안 및 블랙의 순이다; 단일 전사 공정에서 바람직한 순서는 블랙, 시안, 마젠타 및 멜로우이다. 멜로우는 일반적으로 다른 토너로부터의 오염을 피하기 위하여 먼저 이미지를 형성하고 블랙은 일반적으로 블랙 토너가 조사 공급원의 필터로서 작용하므로 마지막으로 이미지를 형성한다.

액체 잉크를 가장 효율적으로 사용하기 위해서 이의 전도도값을 50 내지 1200 pico mho-cm⁻¹의 범위이다. 본 발명에 따라 제조된 액체 잉크는 2.5% 중량%의 고체를 함유하는 분산액의 경우, 100 내지 500 pico mho-cm⁻¹이다.

전사 이미지를 오버코팅하는 과정은 선택적으로 이미지를 물리적 손상 및/또는 화학적 손상을 보호하기 위하여 실시한다. 오버코팅 조성물은 당해기술분야에서 잘 공지되어 있고, 일반적으로 휘발성 용매에 용해되거나 또는 부유된 폴리머 필름 형성용 폴리머를 포함한다. 자외선 광중화제는 선택적으로 상기 코팅 조성물에 추가될 수 있다. 또한 이미지 보호층을 이미지가 형성된 표면에 라미네이션하는 것은 당해기술 분야에서 널리 공지되어 있고 본 발명에서 이 방법이 사용된다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예들로만 한정되는 것은 아니다.

실시예

화학 약자 및 화학적 출처(chemical sources)의 용어 해설

하기 원료들은 실시예에서의 폴리머 제조시 사용되었다.

실시예들에서 사용된 촉매는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN, Du Pont Chemical 사로부터 입수한 상품명 VAZO-64) 및 디부틸 틸 디라우레이트(DBTL, Aldrich Chemical Co.)이다. 모노머들은 특별히 언급되어 있지 않으면, 사이언티픽 폴리머 프러덕트사(Scientific Polymer Product, Inc.)로부터 입수가능하다.

실시예들의 모노머들은 하기 약자로 표시된다.

디메틸- α -이소프로페닐 벤질이소시마네이트(TMI, CYTEC Industries 사); 메틸 마세레이트(EA); 2-메틸헥실 메타크릴레이트(HMA); 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA); 및 메틸 메타크릴레이트(MMA)

분석 테스트 방법

하기 테스트 방법들은 하기 실시예에서의 폴리머 및 잉크의 특성을 평가하기 위하여 사용되었다.

그래프트 안정제, 오가노늄 및 액체 토너에서의 고체 함량

그래프트 안정제 용액, 오가노늄 및 잉크 분산액에서의 고체 함량은, 정밀 분석 저울(Mettler Instruments Inc.)이 부착된 알코겐 램프 건조 오븐을 사용하여 중량분석을 실시하였다. 시료 약 2g이 시료 드라이다운법(drydown method)을 사용하여 고체 함량을 각각 측정하였다.

그래프트 안정제 분자량

그래프트 안정제의 여러 가지 특성은 분자량 및 분자량 다분산성을 포함한 안정제의 성능에 중요하다. 그래프트 안정제 분자량은 일반적으로 중량평균분자량(M_w)로 표시되며, 분자량 다분산성은 중량 평균 분자량과 수평균분자량의 비(M_w/M_n)로 나타낸다. 그래프트 안정제의 분자량변수는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 결정되는데, 이 때 캐리어 용매로는 테트라하이드로퓨란을 사용한다. 겔매 M_w 는 도슨 DSP-F 광산란 검출기(Dawn DSP-F light scattering detector)(Wyatt Technology Corp.)으로 결정되고, 다분산성은 울티라 903 주사 굴절계 검출기를 이용하여 M_n 측정치와 M_w 측정치의 비율로 평가하였다.

액체 토너 특성

액체 토너의 특성을 평가하기 위해서는 토너의 물리적 및 화학적 특성을 측정하고, LEP 이미지 형성 메카니즘에서 토너를 개발함으로써 얻어지는 이미지 품질의 직접적인 평가를 요구한다.

측정된 토너 특성은 크기 관련 특성(입자 크기), 대전 관련 특성(벌크 및 프리 페이스(free phase) 전도도, 동적 이동도 및 제타 포텐셜)으로 대략적으로 나눌 수 있다.

입자 크기

토너 입자 크기 분포는 호리바 LA-900 레이저 회절 입자 크기 분석기(Horiba LA-900 laser diffraction particle size analyzer)(Horiba Instruments, Inc.)를 사용하여 측정하였다. 토너 시료는 약 1/500 부피 비로 희석되었고, 측정전에 150W 및 20kHz에서 1분동안 초음파 처리되었다. 토너 입자 크기는 잉크 입자의 기초(입자) 입자 크기의 지시자 역할을 할 수 있도록 수평균 배이스로 표현된다.

토너 전도도

액체 토너 전도도(벌크 전도도, k_b)는 사이언티피카 모델 627 전도도 측정장치(Scientific model 627 conductivity meter)(Scientific Instruments, Inc.)를 사용하여 약 18Hz에서 측정되었다. 또한, 토너 입자의 부재하에서 프리(분산제) 페이스 전도도(k_f)가 또한 측정되었다. 토너 입자는 주안(Juan) WR1822 원심분리기(Winchester, VA)에서 6,000rpm(6,110 상대원심력), 5°C 1-2시간동안 원심분리시킴으로써 액체 환경(milieu)으로부터 분리시켰다.

부유 액체는 조심스럽게 데칸트하고 이 액체의 전도도는 사이언티피카 모델 627 콘덕티스 측정장치를 사용하여 측정하였다. 벌크 토너 전도도에 대한 프리 페이스 전도도 퍼센트를 측정하였다: $100\%(k_f/k_b)$

입자 이동도

토너 입자 전기영동 이동도(동적 이동도)는 메테크 MBS-8000 일렉트로키네틱 소닉 진폭 분석장치(Matec MBS-8000 Electrokinetics Sonic Amplitude Analyzer)(Matec Applied Sciences, Inc.)를 사용하여 측정하였다. 미세전기이동에 기초한 동전기학 측정과는 달리, MBS-8000 분석장치는 이동도값을 얻기 위한 토너 시료의 희석이 불필요하다는 잇점이 있다. 그래서, 인쇄시 실제적으로 바람직한 고체 농도에서 토너 입자의 동적 이동도를 측정하는 것이 가능하다. MBS-8000 분석장치는 고주파수(1.2MHz) 교류(AC) 전계에서의 대전 입자의 반응을 측정한다. 고주파수 AC 전계에서는, 대전 토너 입자와 주위 분산매질(카운터 이온 함유)사이의 상대적인 이동으로 인하여 인가 전계의 동일한 주파수에서 초음파가 생성된다. 1.2MHz에서의 초음파의 진폭은 압전성 석영 변환기(piezoelectric quartz transducer)를 이용하여 측정가능하다; 이 동 전기 초음파 진폭(ESA)은 입자의 저전계 AC 전기이동도에 정비례한다. 그리고 나서 입자 제타 포텐셜은 상기 장치에 의하여 동적 이동도 측정치 및 공지의 토너 입자 크기, 분산제 액체 점도 및 액체 유전상수로부터 계산될 수 있다.

오가노늄

콘덴서 및 디지털 온도 조절기에 연결된 열전쌍(thermocouple) 및 건조 질소 공급원에 연결된 질소 주입

구 및 오버헤드 기계적 교반기가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크 5000ml에, 상품명 NORPAR 12(2561g), BMA(849g), 95% HEMA(26.8g) 및 AIBN(8.13g)의 혼합물을 부가하였다.

상기 혼합물을 기계적으로 교반하면서 반응 플라스크를 건조 질소를 2l/min 유속으로 30분동안 퍼지하였다. 그 후, 증공 글래스 마개를 콘텐서의 개구부에 삽입하고 질소 유속을 약 0.5 l/min으로 감소시켰다. 이어서 반응 혼합물을 70°C에서 16시간동안 가열하였고, 반응시간에 따라 생성물의 전환율이 정량적으로 관찰되었다.

상기 혼합물을 90°C까지 가열하고 그 온도에서 1시간동안 유지하여 잔류 AIBN을 제거하고 70°C로 조절하였다. 그 후, 반응 플라스크로부터 질소 주입구를 제거하고, 이 혼합물에 DBTL 13.6g 및 TMI 41.1g을 부가하였다. 이 때 반응 혼합물은 자기적 교반기를 이용하여 교반하면서, TMI를 5분에 걸쳐 조금씩 부가하였다. 콘텐서의 개구부에 삽입되어 있는 증공 글래스 마개를 제거하고 여기에 질소 주입구를 연결하여 반응 플라스크 내부에 질소 가스를 약 2 l/min의 유속으로 30분동안 퍼지시켰다. 증공 글래스 마개를 콘텐서 개구부에 재삽입하고 질소 유속을 약 0.5 l/min으로 감소시켰다.

이어서 반응 혼합물을 70°C에서 6시간동안 반응시키면, 반응시간에 따라 생성물의 전환율이 정량적으로 얻어졌다.

그 후, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성물은 TMI 랜덤 속성을 갖는 BMA-HEMA 코폴리머이고 BMA/HEMA-TMI(97/3-4.7% w/w)로 표시한다.

상술한 코폴리머는 8/1 코아/블리블을 갖는 오가노를 준비하는데 사용되었다.

오버헤드 기계적 교반기, 콘텐서, 디지털 온도계 조절기에 연결된 열전쌍 및 건조 질소 공급원에 연결된 질소 주입구가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크 5000ml에, 상품명 NORPAR 12(2943g), 상술한 코폴리머 (179.5g, 고체 함량: 26.0%), MMA(93.3g), EA(280g) 및 AIBN(6.3g) 혼합물을 부가하였다. 반응 혼합물을 기계적으로 교반하면서 여기에 건조 질소를 약 2 l/min의 유속으로 30분동안 퍼지하였다.

그 후, 질소 가스의 유속은 약 0.5 l/min의 속도로 조절되었다.

반응 혼합물을 교반하면서 70°C로 가열하였고, 이 온도에서 16시간동안 유지하여 중합시켰다. 그 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하였다.

이어서, 헵탄 약 350g을 냉각된 오가노물에 부가하고 얻어진 혼합물을 드라이 마이스/마세른 콘텐서가 장착된 회전 증발기를 이용하여 잔류 모노머를 제거하고 95°C에서 작동하고 진공을 점차적으로 약 15mmHg 정도로 줄여서 용액의 수증기압을 적당한 수준으로 유지하였다. 모노머가 제거된 오가노를 실온으로 냉각하여 불투명한 흰색 분산액을 얻었다.

이 오가노물은 코아 Tg(계산치)가 약 -1°C인 BMA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7/25/75% w/w)로 표시된다.

DSC(시차 주사 열량계)를 통하여 Tg(측정치)는 5.7°C였다.

상기 오가노물에서의 고체 함량은 상술한 할로겐 할로겐 드라이법을 이용하여 측정하였으며, 측정 결과, 고체 함량은 20.24%로 결정되었다.

액체 토너 실시예

비교예 A

오가노물/전하조절제/상용명 노르파르 프리믹스는 Zr 헥센(Hexcam) 용액(14.20g, 6.15wt%, OMI Americas Inc.), 상품명 노르파르 12(951.8g)를 오가노물 BMA/HEMA-TMI//MMA/EA(1034.0g)에 부가하고, 상기 혼합물을 실험실용 세이커를 이용하여 약 30분동안 흔들었다. 포터스 글래스 비드(Potter's Glass beads) 390g, 오가노물/전하조절제/노르파르 프리믹스 294.9g 및 비처리된 모나크 120(로트 485-732, Carbot사)로 충전된 미가라쉬 셀(Migashii cell) 0.5L를 처리된 안료 대신 사용하였다.

조성물을 2000rpm에서 90분동안 밀탕하여 안료 1g당 전하조절제(CCA) 25mg 함량의 전하조절제를 갖는 불액 잉크를 얻었다.

불액 잉크의 입자 크기 및 전도도는 상술한 방법에 의하여 측정하였다.

측정 결과, 3wt% 불액 잉크의 전도도는 105 pAho/cm이었고, 프리 페이스 전도도는 1.42 pAho/cm(1.35% 프리 페이스 전도도)이고, 부피 평균 입자 크기(Horiba 910)은 0.84 μm이었다. 입자 크기 분포는 약 1.20 μm에서 최대치를 갖는 모노 모드(mono modal)를 나타냈다. 토너는 약간의 백그라운드(background) 현상과 500V 현상액 바이어스에서, 반사 광학밀도가 1.49로 인쇄 특성이 만족스러운 결과를 나타냈다.

실시예 1

카본 불액 안료(20.0g, Monach 120, 로트 485-732, Carbot사) 및 변성 알콜(denatured alcohol)(60.0g)을 400ml 폴리메틸렌 비미커에 부가하였다.

상기 혼합물을 폴리트론 실험실용 분산장치(Polytron laboratory disperser)(Model #PT 10/35, Kinematica사)를 사용하여 약 3분동안 균질화시켜 점도성 페이스트를 얻었다. 폴리(2-비닐피리딘-코-스티렌)의 변성 알콜 용액(20.0g, 2.5wt% 용액, Mw=약 220,000(여기에서 비록 중량 평균 분자량이 적절한 범주이지만, 수평균 분자량을 사용함, 스티렌 함량: 30%, Aldrich Chemical Company)를 카본 불액 분산액에 부가하였다.

균질화 과정은 저점도 불액 분산액이 얻어질 때까지 실시하였다. 2.5wt%의 폴리(2-비닐피리딘-코-스티렌) 60.0g을 분산액에 부가하고 균질화과정은 No. 5로 설정한 데에서 약 10분동안 계속적으로 실시하였다.

안료와 폴리머의 혼합중량비는 10:1이었다. 실험실용 교반기를 사용하여 교반하면서 불액 분산액을 알이온수 2600g에 약한 스트림으로 부었다. 알이온수에서의 안료 분산액을 여과종이(Whatman #54)를 통하여

여과하고, 팔이온수 약 150g으로 2회 세척하였다.

상기 과정에 따라 수득된 안료를 50℃에서 20시간동안 건조하였고, 그 후, 실험실용 막자 사발 및 막자를 이용하여 폴리(2-비닐피리딘-코-스티렌) 처리된 모나크 120 안료를 얻었다.

오가노물/전하조절제/상용액 노르파르 프리믹스는 Zr 헥센(Hexcen) 용액(14.20g, 6.15wt%, OMB Americas Inc.), 상용액 노르파르 12(951.8g)를 오가노물 BMA/HBA-TMI//HMA/EA(1034.0g)에 부가하고, 상기 혼합물을 실험실용 셰이커를 이용하여 약 30분동안 혼물었다.

0.5몰 이가라쉬 셀에 포터스 글래스 비드(Potter's Glass beads) 390g, 오가노물/전하조절제/상용액 노르파르 프리믹스 294.9g 및 폴리(2-비닐피리딘-코-스티렌) 처리된 모나크 120 안료 5.65g를 충전하였다. 조성물은 2000rpm에서 90분동안 밀링하여 안료 1g당 전하조절제(CCA) 25mg 함량의 전하조절제를 갖는 블랙 잉크를 얻었다.

블랙 잉크의 입자 크기 및 전도도는 상술한 방법에 의하여 측정하였다.

측정 결과, 3wt% 블랙 잉크의 전도도는 185 pmho/cm이었고, 프리 페이스 전도도는 9.71 pmho/cm(5.2% 프리 페이스 전도도)이고, 부피 평균 입자 크기(Horiba 910)은 2.56 μ m이었다. 입자 크기 분포는 약 1.25 μ m 및 4 μ m에서 최대치를 갖는 바이모달(bi-modal)(솔더, 토너 약 30부피%)을 나타냈다. 토너는 500V 현상액 바이머스에서 반사 광학밀도가 1.44으로 인쇄특성이 만족스럽게 나타났다.

상기 실험 결과로부터, 폴리(2-비닐피리딘-코-스티렌)으로 처리된 카본 블랙 안료는, 안료의 전하 형성 능력을 개선시키는 데 효과적이며 전도도가 135 pmho 이상이며 안료 1g당 CCA 25mg 함량의 CCA를 갖는 잉크를 얻을 수 있었다.

실시예 2

카본 블랙 안료(20.0g, Monach 120, 로트 485-732, Carbot사), 변성 알콜(60.0g), 폴리(2-비닐피리딘-코-부틸 메타크릴레이트)(2.5wt% 용액 약 60g, 부틸 메타크릴레이트 합량: 10%, Aldrich Chemical Company사)를 400ml 폴리메틸렌 바이커에 부가하였다.

상기 반응 혼합물을 폴리트론 실험실용 분산장치(Model #PT 10/35, Kinesatca사)를 사용하여 약 3분동안 교반시켜 카본 블랙 분산액을 얻었다. 이 카본 블랙 분산액에 폴리(2-비닐피리딘-코-부틸 메타크릴레이트)의 변성 알콜 용액(100.0g, 2.5wt%의 변성 알콜 용액)을 부가하였다.

상술한 혼합물의 균질화 과정은 No.5로 셋팅한 상태에서 약 10분동안 계속적으로 실시하였다. 안료와 폴리머의 혼합중량비는 5:1이었다.

이어서, 반응 혼합물을 실험실용 교반기를 사용하여 교반하면서 블랙 분산액을 팔이온수 2200g에 약한 스트림으로 부었다. 팔이온수에서의 안료 분산액은 여과종이(Whatman #54)를 통하여 여과하고, 팔이온수 약 150g으로 2회 세척하였다.

상술한 과정에 따라 모아진 안료는 50℃에서 약 20시간동안 건조하였고, 실험실용 막자 사발 및 막자를 이용하여 폴리(2-비닐피리딘-코-부틸 메타크릴레이트) 처리된 모나크 120 안료를 얻었다.

오가노물/전하조절제/상용액 노르파르 프리믹스는 Zr 헥센(Hexcen) 용액(14.20g, 6.15wt%, OMB Americas Inc.), 상용액 노르파르 12(951.8g)를 오가노물 BMA/HBA-TMI//HMA/EA(1034.0g)에 부가하고, 상기 혼합물을 실험실용 셰이커를 이용하여 약 30분동안 혼물었다.

0.5몰 이가라쉬 셀에 포터스 글래스 비드(Potter's Glass beads) 390g, 오가노물/전하조절제/상용액 노르파르 프리믹스 294.9g 및 폴리(2-비닐피리딘-코-부틸 메타크릴레이트) 처리된 모나크 120 안료 6.16g를 충전하였다.

조성물은 2000rpm에서 90분동안 밀링하여 안료 1g당 전하조절제(CCA) 25mg 함량의 CCA를 갖는 블랙 잉크를 얻었다.

블랙 잉크의 입자 크기 및 전도도는 상술한 방법에 의하여 측정하였다.

이와 같은 측정 결과, 3wt% 블랙 잉크의 전도도는 233 pmho/cm이었고, 프리 페이스 전도도는 11.74 pmho/cm(5.0% 프리 페이스 전도도)이고, 부피 평균 입자 크기(Horiba 910)은 11.0 μ m이었다. 입자 크기 분포는 약 13 μ m(약 85wt%) 및 1.5 μ m(약 15wt%)에서 최대치를 갖는 바이모달을 나타냈다.

상기 실험 결과로부터, 카본 블랙 안료를 폴리(2-비닐피리딘-코-부틸 메타크릴레이트)로 처리하면, 토너 입자 크기 분포를 높이는 데 효과적이며, 안료의 전하 형성 능력을 개선시키는 데 효과적이며 전도도가 135 pmho 이상이고, 안료 1g당 CCA 25mg 함량의 CCA를 갖는 잉크를 얻을 수 있었다.

실시예 3

폴리(1-비닐피롤리돈-코-2-디메틸아미노에틸메타크릴레이트) 수용액(19wt% 수용액 10.0g, Mw=1,000,000, Aldrich Chemical Company사)를 400ml 바이커에 부가하고, 끓고 있는 팔이온수 190g를 부가하여 뜨겁고 희석된 폴리머 용액을 얻었다. 이 뜨거운 용액을 카본 블랙 안료(20.0g, Monach 120, 로트 485-732, Carbot사)에 부가하고 이 혼합물을 자기적 실험실용 교반기를 이용하여 10분동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 슬러리를 여과 종이(Whatman #5)를 통과하여 여과시켜 약 100ml 부피로 줄였다. 이 때 슬러리의 여과과정은 매우 느리게 진행되었고, 여과지에 남아있는 덩어리는 블랙 텍소프릭겔상 덩어리(thixotropic gelatious mass)이었다.

그 후, 여과지에 남아 있는 잔류물을 50℃로 조절된 오븐에서 7일동안 건조하고 막자사발 및 막자를 사용하여 수동적으로 분말화시킨 후, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-2-디메틸아미노에틸메타크릴레이트) 처리된 카본 블랙 안료를 얻었다.

오가노물/전하조절제/상용액 노르파르 프리믹스는 Zr 헥센(Hexcen) 용액(14.20g, 6.15wt%, OMB Americas

Inc.), 삼풍명 노르파르 12(951.8g)를 오가노를 BHA/HBA-TM1//HBA/EA(1034.0g)에 부가하고, 상기 혼합물을 실험실용 세이커를 이용하여 약 30분동안 혼물었다. 0.5% 이가라쉬 셀에 포터스 글래스 비드(Potter's Glass beads) 390g, 오가노를/전하조절제/삼풍명 노르파르 프리믹스 294.9g 및 폴리(2-비닐피리딘-코-부틸메타크릴레이트) 처리된 모나크 120 안료 5.14g를 충전하였다. 상기 조성물을 2000rpm에서 90분동안 밀링하여 전하조절제(CCA) 25mg/안료 1g 함량의 CCA를 갖는 블랙 잉크를 얻었다.

블랙 잉크의 입자 크기 및 전도도는 상술한 방법에 의하여 측정하였다.

측정 결과, 3wt% 블랙 잉크의 전도도는 167 paho/cm이었고, 프리 페이스 전도도는 7.11 paho/cm(4.3% 프리 페이스 전도도)이고, 부피 평균 입자 크기(Horiba 910)는 5.291 μ m이었다. 입자 크기 분포는 약 1.3 μ m(토너의 약 40 부피%) 및 8.5 μ m(토너의 약 60 부피%)에서 바이모드를 나타냈다. 이 토너를 이용하면, 500V 현상액 바이머서에서 반사 광학밀도가 1.29으로 만족스러운 인쇄 결과가 얻어졌다.

상기 실험 결과로부터, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-2-디메틸아미노에틸메타크릴레이트)로 처리된 카본 블랙 안료는 안료의 전하 형성 능력을 개선시키는 데 효과적이어서 135 paho 이상인 안료 1g당 25mg CCA 함량의 CCA를 갖는 잉크를 얻을 수 있었다.

실시예 4

카본 블랙 안료(20.0g, Monarch 120, 로트 485-732, Carbot사)를 폴리(비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트) 용액(100.0g, PVP/VA E-335, 변성 알콜에서의 0.67wt% 용액, ISP Technologies Inc.)에 부가하였다.

상기 혼합물을 플리트론 실험실용 분산장치를 사용하여 약 10분동안 균질화시켜 카본 블랙 분산액을 얻었다. 이 카본 블랙 분산액에서 안료와 폴리머의 혼합농도비는 30:1이었다.

상기 블랙 분산액을 알루미늄 판에 넣고, 이를 80°C에서 약 20시간동안 건조한 다음, 실험실용 막자 사발 및 막자를 이용하여 분말화하여 폴리(비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트) 처리된 모나크 120 안료를 얻었다.

오가노를/전하조절제/삼풍명 노르파르 프리믹스는 Zr 헥섬(Hexcam) 용액(14.20g, 6.15wt%, OMI Americas Inc.), 삼풍명 노르파르 12(951.8g)를 오가노를 BHA/HBA-TM1//HBA/EA(1034.0g)에 부가하고, 이렇게 얻어진 혼합물을 실험실용 세이커를 이용하여 약 30분동안 혼물었다.

0.5% 이가라쉬 셀에 포터스 글래스 비드(Potter's Glass beads) 390g, 오가노를/전하조절제/삼풍명 노르파르 프리믹스 294.9g 및 폴리(비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트) 처리된 모나크 120 안료 5.31g를 충전하였다. 상기 조성물을 2000rpm에서 90분동안 밀링하여 폴리(비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트)는 없고 안료 1g당 전하조절제(CCA) 25mg의 함량의 CCA를 갖는 블랙 잉크를 얻었다.

블랙 잉크의 입자 크기 및 전도도는 상술한 방법에 의하여 측정하였다.

측정 결과, 3wt% 블랙 잉크의 전도도는 145 paho/cm이었고, 프리 페이스 전도도는 6.77 paho/cm(4.7% 프리 페이스 전도도)이고, 부피 평균 입자 크기(Horiba 910)는 1.04 μ m이었다. 입자 크기 분포는 모노 모드를 나타냈다.

상기 실험 결과로부터, 폴리(비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트)로 처리된 카본 블랙 안료는 안료의 전하 형성 능력을 개선시키는 데 효과적이어서 전도도가 135 paho 이상이고, 안료 1g당 CCA 25mg 함량의 CCA를 갖는 잉크를 얻을 수 있었다. 이 실시예로부터 전도도를 개선시키기 위하여 처리된 카본 블랙 안료를 사용하면 이는 상술한 조건하에서 밀링하는 경우 비처리된 블랙 안료에 비하여 토너 입자의 크기를 증가시키지는 않는다는 것을 알 수 있었다.

실시예 5

무명한 유리병에 폴루엔 210g, 스티렌(Aldrich Chemical Company) 72.0g, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(Aldrich Chemical Company), 28.0g, 2,2'-아조이소부티로니트릴(AIBN, Aldrich Chemical Company) 1.35g을 넣었다. 이렇게 얻어진 용액에 질소 가스를 10분동안 퍼지하고 나서, 70°C로 조절된 비등수조(heated water bath)(Lauder-O-meter, Atlas Electric Products사)가 장착된 텀블러안에 배치시켰다.

상기 혼합물을 16시간동안 텀블링하면서 70°C에서 반응시킨 다음, 텀블러로부터 꺼내서 실온으로 냉각하였다. 이어서, 반응 혼합물에 스티렌 72.0g, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 28.0g, AIBN 1.35g을 더 부가한 후, 여기에 질소를 다시 퍼지한 후, 70°C에서 20시간동안 텀블링시켰다. 이렇게 해서 얻어진 폴리머의 폴루엔 용액을 헵탄 약 3500ml에 부어서 점도성 유사 페이스트(constistency like paste)를 갖는 불투명성 점성 액체 형태인 점전물을 얻었다. 이어서, 헵탄을 첨가 폴리머로부터 데칸트해내고, 폴리머를 제거구를 갖는 오븐에서 2일동안 건조하였다.

건조된 유리질 폴리머를 폴루엔에 용해한 다음, 미의 점전물 형성과정들 2회 반복하고, 데칸트 및 건조하여 스티렌/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 폴리(계산치)가 8:2인 폴리(스티렌-코-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트) 유리질 고체 생성물을 얻었다.

그 후, 카본 블랙 안료(20.0g, Monarch 120, 로트 485-732, Carbot사)를 2.0wt% 폴리(스티렌-코-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트)의 아세톤 용액 100g에 부가하였다.

상기 혼합물을 플리트론 실험실용 분산장치를 사용하여 약 10분동안 균질화시켜 블랙 분산액을 얻었다. 이 블랙 분산액에서 안료와 폴리머의 혼합농도비는 10:1이었다.

상기 블랙 분산액을 실험실용 교반기로 교반되고 있는 말미온수 2600g에 약한 스트림으로 가한 다음, 반응 혼합물을 30분동안 계속적으로 교반하였다. 말미온수에서의 안료 분산액을 머과종미(Whatman #54)를 통하여 여과하고 나서, 말미온수 약 150g으로 2회 세척하였다.

상술한 과정에 따라 수집된 안료를 80°C에서 20시간동안 건조한 후, 실험실용 막자 사발 및 막자를 사용하여 수동식으로 분말화시켜서 폴리(스티렌-코-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트) 처리된 모나크 120 안

료를 얻었다.

오가노를/전하조절제/상용명 노르파르 프리믹스는 Zr 핵섬(Hexcon) 용액(14.20g, 6.15wt%, OAB Americas Inc.), 상용명 노르파르 12(951.8g)를 오가노를 EHA/HEHA-TMI//EHA/EA(1034.0g)에 부가하고, 상기 혼합물을 실험실용 셰이커를 이용하여 약 30분동안 흔들었다.

0.5 미크론 이하에 포터스 글래스 비드(Potter's Glass beads) 390g, 오가노를/전하조절제/상용명 노르파르 프리믹스 294.9g 및 폴리(스티렌-코-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트) 처리된 모나크 120 안료 5.65g으로 충전하였다. 상기 조성물을 2000rpm에서 90분동안 밀링하여 폴리(스티렌-코-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트)는 포함되어 있지 않고 안료 1g당 전하조절제(CCA) 25mg 함량의 CCA를 갖는 볼록 잉크를 얻었다.

볼록 잉크의 입자 크기 및 전도도는 상술한 방법에 의하여 측정하였다.

측정 결과, 3wt% 볼록 잉크의 전도도는 135 pmho/cm이었고, 프리 페이스 전도도는 5.12 pmho/cm(3.8% 프리 페이스 전도도)이고, 부피 평균 입자 크기(Horiba 910)은 0.86μm이었다. 입자 크기 분포는 모노 모드였다.

상기 실험 결과로부터, 폴리(스티렌-코-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트)으로 처리된 카본 볼록 안료는 안료의 전하 형성 능력을 개선시키는 데 효과적이어서 전도도가 135 pmho 이상이고 안료 1g당 CCA 25mg 함량의 CCA를 갖는 잉크를 얻을 수 있었다. 이 실시예로부터 전도도를 개선시키기 위하여 처리된 카본 볼록 안료를 사용하면 이는 상술한 조건하에서 밀링하는 경우 비처리된 볼록 안료에 비하여 토너 입자의 크기를 증가시키지는 않는다.

로딩의 효과

본 발명에 의하면, 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머로 표면 처리된 착색제를 포함함으로써, 개선된 전하형성능력과 감소된 전도도 변동성 및 개선된 분산안정성을 갖는 액체 잉크를 얻을 수 있게 된다.

(5) 청구의 범위

형구항 1

캐리어 액체;

오가노를; 및

적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머로 표면처리된 착색제를 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 2

제1항에 있어서, 상기 착색제는 표면의 코팅 또는 화학적 개질방식에 의하여 표면처리된 안료인 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 3

제1항에 있어서, 상기 캐리어 액체가,

지방족 탄화수소, 지환족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로겐화된 탄화수소 용매, 실리온 오일류 및 이를 혼합물로 이루어지고, 카우리-부탄올 수치가 30 미만인 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 4

제1항에 있어서, 전하디렉터를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 5

제4항에 있어서, 상기 전하디렉터가 다가 금속 이온 및 카운터 이온인 유기 음이온으로 구성된 금속염이며,

상기 다가 금속 이온은 Ba(II), Ca(II), Mn(II), Zn(II), Zr(IV), Cu(II), Al(III), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Sb(III), Bi(III), Co(II), La(III), Pb(II), Mg(II), Mo(III), Ni(II), Ag(I), Sr(II), Sn(IV), V(V), Y(III), Ti(IV)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 유기 음이온은 지방족 카르복실산 및 방향족 카르복실산중에서 선택된 하나로부터 파생된 카르복실레이트 또는 지방족 술폰산 및 방향족 술폰산으로부터 선택된 하나로부터 파생된 술폰레이트인 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 6

제1항에 있어서, 상기 질소가, 아마이드, 아마이드, 아마노 및 아민 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 그룹에 존재하는 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 7

제1항에 있어서, 상기 질소 함유 중합성 모노머가,

지방족 아마노 라디칼을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트, 질소 함유 헤테로고리 비닐 모노머, N-

비닐 치환된 고리 유사 아미드 모노머(N-vinyl substituted ring-like amide monomers), (메타)아크릴아미드 모노머, 질소 라디칼 함유 방향족 치환된 에틸렌 모노머 및 질소 함유 비닐에테르 모노머로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 8

제7항에 있어서, 상기 지방족 아미노 라디칼을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트가, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-히이드록시에틸아미노(메타)아크릴레이트, N-벤질-N-에틸아미노(메타)아크릴레이트, N,N-디벤질아미노에틸(메타)아크릴레이트 및 N-옥틸, N,N-디히드록시아미노에틸(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 질소 함유 헤테로고리 비닐 모노머가, N-비닐이미다졸, N-비닐인다졸, N-비닐테트라졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-에틸-5-비닐피리딘, 2-비닐퀴놀린, 4-비닐퀴놀린, 2-비닐피라진, 2-비닐옥사졸, 2-비닐벤조옥사졸로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 (메타)아크릴아미드 모노머가, N-에틸아크릴아미드, N-옥틸아크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, N-시아놀로헥실아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-p-메톡시-페닐아크릴아미드, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디부틸아크릴아미드, N-에틸, N-페닐아크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 N-비닐 치환된 고리 유사 아미드 모노머가, N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리돈, N-비닐옥사졸리돈(N-vinylloxazolidone)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 질소 라디칼 함유 방향족 치환된 에틸렌 모노머가, 디메틸아미노스티렌, 디에틸아미노스티렌, 디메틸아미노에틸스티렌, 디옥틸아미노스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 질소 함유 비닐에테르 모노머가, 비닐-N-에틸-N-페닐아미노에틸에테르, 비닐-N-부틸-N-페닐아미노에틸에테르, 트리에탄올아민 디비닐에테르, 비닐디페닐아미노에틸에테르, 비닐피롤리딘아미노에테르, 비닐-메타-모르폴리노에틸에테르, N-비닐히이드록시에틸벤조아미드, N-아미노페닐비닐에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 9

제1항에 있어서, 상기 폴리머의 중량 평균 분자량이 50,000 내지 150,000 Daltons인 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 10

제1항에 있어서, 상기 착색제가 카본 블랙 안료인 것을 특징으로 하는 액체 잉크.

형구항 11

(a-1) 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머를 용매에 용해하여 폴리머 용액을 형성하는 단계;

(b-1) 착색제 입자를 상기 폴리머 용액에 분산하여 착색제 분산액을 형성하는 단계;

(c-1) 상기 착색제 분산액으로부터 적어도 약간의 용매를 제거하여 처리된 착색제 입자를 형성하는 단계; 및

(d-1) 상기 처리된 착색제를 캐리어 액체 함유 오가노졸에 분산시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 잉크의 제조방법.

형구항 12

제11항에 있어서, 상기 질소 함유 중합성 모노머에서의 질소 원자가, 아미드, 아미노, 아미노 및 아민 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 그룹에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

형구항 13

제11항에 있어서, 상기 질소 함유 중합성 모노머가,

지방족 아미노 라디칼을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트, 질소 함유 헤테로고리 비닐 모노머, N-비닐 치환된 고리 유사 아미드 모노머(N-vinyl substituted ring-like amide monomers), (메타)아크릴아미드 모노머, 질소 라디칼 함유 방향족 치환된 에틸렌 모노머 및 질소 함유 비닐에테르 모노머로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

형구항 14

제13항에 있어서, 상기 지방족 아미노 라디칼을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트가, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-히이드록시에틸아미노(메타)아크릴레이트, N-벤질-N-에틸아미노(메타)아크릴레이트, N,N-디벤질아미노에틸(메타)아크릴레이트 및 N-옥틸, N,N-디히드록시아미노에틸(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 질소 함유 헤테로고리 비닐 모노머가, N-비닐이미다졸, N-비닐인다졸, N-비닐테트라졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-에틸-5-비닐피리딘, 2-비닐퀴놀린, 4-비닐퀴놀린, 2-비닐피라진, 2-비닐옥사졸, 2-비닐벤조옥사졸로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 (메타)아크릴아미드 모노머가, N-에틸아크릴아미드, N-옥틸아크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, N-

사이클로헥실아크릴아미드, N-페닐에틸아크릴아미드, N-p-메톡시-페닐아크릴아미드, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디부틸아크릴아미드, N-에틸, N-페닐아크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 N-비닐 치환된 고리 유사 아미드 모노머가, N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리돈, N-비닐옥사졸리돈(N-vinyl oxazolidone)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 질소 라디칼 함유 방향족 치환된 에틸렌 모노머가, 디메틸아미노스티렌, 디에틸아미노스티렌, 디에틸아미노메틸스티렌, 디옥틸아미노스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 질소 함유 비닐에테르 모노머가, 비닐-N-에틸-N-페닐아미노에틸에테르, 비닐-N-부틸-N-페닐아미노에틸에테르, 트리에탄올아민 디비닐에테르, 비닐디페닐아미노에틸에테르, 비닐피롤리딘아미노에테르, 비닐-베타-모르폴리노에틸에테르, N-비닐하이드록시에틸벤조아미드, α-아미노페닐비닐에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 것을 특징으로 하는 방법.

형구항 15

제11항에 있어서, 상기 (b-1) 단계로부터 얻어진 분산액이 전하 디렉터를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

형구항 16

제11항에 있어서, 상기 (a-1) 단계에서의 용매의 카우리-부탄올 수치가 30 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

형구항 17

제11항에 있어서, 상기 (d-1) 단계에서의 캐리어 액체의 카우리-부탄올 수치가 30 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

형구항 18

제11항에 있어서, 상기 착색제가 카본 블랙 안료인 것을 특징으로 하는 방법.

형구항 19

(a-2) 적어도 하나의 질소 함유 중합성 모노머로부터 파생된 유닛을 포함하는 폴리머를 용매에 용해하여 폴리머 용액을 형성하는 단계;

(b-2) 착색제 입자를 상기 폴리머 용액에 분산하여 착색제 분산액을 형성하는 단계;

(c-2) 상기 착색제 분산액으로부터 처리된 착색제 입자를 침적(precipitation)시키는 단계; 및

(d-2) 상기 처리된 착색제 입자를 캐리어 액체 함유 오가노물에 분산시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 잉크의 제조방법.

형구항 20

제19항에 있어서, 상기 질소가, 아미드, 아미노, 아미노 및 아민 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 그룹에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

형구항 21

제19항에 있어서, 상기 질소 함유 중합성 모노머가,

지방족 아미노 라디칼을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트, 질소 함유 헤테로고리 비닐 모노머, N-비닐 치환된 고리 유사 아미드 모노머(N-vinyl substituted ring-like amide monomers), (메타)아크릴아미드 모노머, 질소 라디칼 함유 방향족 치환된 에틸렌 모노머 및 질소 함유 비닐에테르 모노머로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

형구항 22

제21항에 있어서, 상기 지방족 아미노 라디칼을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트가, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-하이드록시에틸아미노(메타)아크릴레이트, N-벤질-N-에틸아미노(메타)아크릴레이트, N,N-디벤질아미노에틸(메타)아크릴레이트 및 N-옥틸, N,N-디헥실아미노에틸(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 질소 함유 헤테로고리 비닐 모노머가, N-비닐이미다졸, N-비닐피리딘, N-비닐테트라졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-에틸-5-비닐피리딘, 2-비닐퀴놀린, 4-비닐퀴놀린, 2-비닐피라진, 2-비닐옥사졸, 2-비닐벤조옥사졸로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 (메타)아크릴아미드 모노머가, N-에틸아크릴아미드, N-옥틸아크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, N-사이클로헥실아크릴아미드, N-페닐에틸아크릴아미드, N-p-메톡시-페닐아크릴아미드, 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디부틸아크릴아미드, N-에틸, N-페닐아크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 N-비닐 치환된 고리 유사 아미드 모노머가, N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리돈, N-비닐옥사졸리돈(N-vinyl oxazolidone)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 질소 라디칼 함유 방향족 치환된 에틸렌 모노머가, 디메틸아미노스티렌, 디에틸아미노스티렌, 디에

말아미노메틸스티렌, 디옥말아미노스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 질소 함유 비닐에테르 모노머가, 비닐- β -에틸- β -피닐아미노에틸에테르, 비닐- β -부틸- β -피닐아미노에틸에테르, 트리에탄올아민 디비닐에테르, 비닐디페닐아미노에틸에테르, 비닐파롤리닐아미노에테르, 비닐-베타-모르폴리노에틸에테르, N-비닐하이드록시에틸벤조아미드, α -아미노페닐비닐에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 상기 (b-2) 단계로부터 얻어진 분산액이 전하 디렉터를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제19항에 있어서, 상기 (a-2) 단계에서의 용매의 카우리-부탄올 수치가 30 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제19항에 있어서, 상기 (a-2) 단계에서의 캐리어 액체의 카우리-부탄올 수치가 30 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제19항에 있어서, 상기 착색제가 카본 블랙 안료인 것을 특징으로 하는 방법.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.